

26 C 118  
(26 C 0)  
(26 C 115)  
(26 C 2)  
(26 C 3)

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告  
昭 42-22065  
公 告 昭 42.10.30  
(全2頁)

トリオキサン共重合体の製造方法

特 願 昭 39-5696  
出 願 日 昭 39.2.5  
発 明 者 山田祥三  
茅ヶ崎市小和田浜須賀6997  
同 桜井富士男  
横浜市戸塚区平戸町1492  
同 鈴木節夫  
仙台市東八番丁19  
同 山口格  
出 願 人 山口格  
仙台市中島丁66  
同 住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1の2の2  
代 表 者 野口保固

発明の詳細な説明

本発明は液体二酸化硫黄中において触媒を共存もしくは共存せしめずしてトリオキサンと異節環状化合物とを開環共重合せしめトリオキサン共重合体を製造する方法に関するものである。

従来トリオキサンの単独重合あるいは異節環状化合物との共重合の反応においては一般に重合速度が遅く、成形品その他プラスチックとして使用するに充分な分子量を持つ生成物を得るためには原料も厳密に精製する必要がある等工業的に利用するには充分とは云えなかつた。

本発明においては液体二酸化硫黄中において触媒を共存もしくは共存せしめずしてトリオキサンと異節環状化合物との共重合反応を行わせることにより重合速度が早く他の有機溶媒中で重合させた場合に比べ短時間で遙かに大きな分子量の重合生成物を得ることが出来、さらに特に有用なのは原料は厳密な精製を全く必要とせず、工業的精製度のものでよくこのことは工業上極めて有利なことである。

本発明において用い得る異節環状化合物としては、1,3-ジオキシラン等の環状アセタールおよびその誘導体、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の環状エーテルおよびその誘導体、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン等の

ラクトン、トリチアン等の環状チオエーテル、環状ラクタム、環状ウレタン等である。これ等の異節環状化合物の使用割合はその反応性によつて異なるが任意の割合で用いることが出来、また共重合体は異節環状化合物を0.1~99モル%の範囲で含むものが得られる。また触媒としては $AlOCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $SbCl_5$ 等のルイス酸、 $ClSO_3H$ 等の水素酸が用いられる。また紫外線の照射ラジカル開始剤の使用も有効である。

以下実施例について述べる。

実施例 1

トリオキサン13g、1,3-ジオキシラン10g、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  0.2g、液体二酸化硫黄30ccを内容100ccの耐圧反応管にとり20℃で反応させる。重合の進行につれて生成物の白色沈殿が増加するのが認められる。20時間で反応を停止せしめ液体二酸化硫黄を回収し、生成物をメタノールで洗浄する。乾燥後16gの共重合体を得た。残留単量体のガスクロマトグラフィーによる測定メタノール洗浄液中の1,3-ジオキシランの単独重合体の分析により共重合体であると推定される。また共重合体中の1,3-ジオキシラン含有量は64モル%であつた。

実施例 2

トリオキサン10g、 $\gamma$ -ブチロラクトン10g、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  0.3g、液体二酸化硫黄20ccを内容100ccの耐圧反応管にとり0℃で反応させる。重合の進行につれて生成物の白色沈殿が増加するのが認められる。8時間で反応を停止せしめ液体二酸化硫黄を回収し、生成物をメタノールで洗浄する。乾燥後13gの共重合体を得た。赤外線分光分析により共重合体であることを推定した。また残留単量体のガスクロマトグラフィーによる共重合体中の $\gamma$ -ブチロラクトン含有量は28モル%であつた。

実施例 3

トリオキサン10g、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン2g、液体二酸化硫黄10ccを内容50ccの耐圧反応管にとり、85℃で反応させる。重合の進行につれて白色沈殿が増加するのが認められる。8時間反応させた後液体二酸化硫黄を回収し、生成物をメタノールで洗浄する。

乾燥後3gの共重合体を得た。赤外線分光分析により共重合体であることを推定した。また残留単量体のガスクロマトグラフィーによる共重合体中の3,3-ビス(クロロメチル)オキサタン含有量は19モル%であつた。

#### 実施例 4

ガラス製耐圧反応管中に各種の溶媒をとり、トリオキサン、1,3-ジオソラン、

※  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  を導入し重合を行わせた。原料の使用割合、反応条件、結果を第1表に示す。

第1表に示すように二酸化硫黄中では他の通常の有機溶媒中で反応を行うのに比べ短時間で極限粘度の高い即ち高分子量のものが得られ、反応系中の水分が多い、即ち原料の精製が充分でなくても良好な共重合体を得ることが出来るものである。

第 1 表

※ No	溶 媒 (ml)		トリオ キサン (g)	1, 3-ジ オキソラン (g)	BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (g)	温 度 (℃)	反 応 時 間 (hr)	収 量 (g)	極限粘度 〔η〕
1	lig·SO <sub>2</sub>	13	4	1	0.004	24	6	3.2	0.70
2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	13	4	1	0.004	24	3日	trace	—
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13	4	1	0.004	24	2日	trace	—
4	lig·SO <sub>2</sub>	3	4	1	0.004	20	6	3.5	1.47
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3	4	1	0.004	20	6	1.1	0.33
6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	4	1	0.004	20	6	1.2	0.39

※系の水分量がNo1~3は0.06%、No4~6は0.02%である。

#### 特許請求の範囲

1 液体二酸化硫黄中において触媒を共存もしくは共存せしめずしてトリオキサンと異節環状化合

物とを開環共重合せしめることを特徴とするトリオキサン共重合体の製造方法。